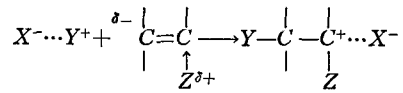


# 고분자 화학 강좌 (2) (이온중합)

안 태 완※ · 박 이 순※※

이르키고

## 1. 서 론



성장사슬(propagating chain)의 끝이 이온일 때도 라디칼과 마찬가지로 중합을 이룰 수 있다. 이를 이온중합이라고 하며 양이온 중합과 음이온 중합으로 나눌 수 있다.

nitrile, carboxyl 기와 같이 전자를 끌어 당기는(electron-withdrawing) 치환기를 가진 단량체는 음이온 중합이 일어난다.

이온중합은 단량체에 따라 선택적으로 일어난다. 즉 alkoxy, phenyl, vinyl 기와 같이 전자를 내놓는(electron-releasing) 치환기를 가진 단량체는 양이온 중합을

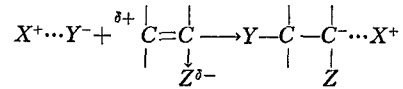


표 (1)에 몇 단량체에 관한 중합 형태를 나타낸다.

표 (1) 각 단량체의 중합 형태

단 량 체	개시반응(Initiation)의 형태		
	Radical	Cationic	Anionic
Ethylene	+	+	+
1-Alkyl olefins( $\alpha$ -olefins)	-	-	-
1,1-Dialkyl olefins	-	+	-
1,3-Dienes	+	+	+
Styrene, $\alpha$ -Methyl styrene	+	+	+
Halogenated olefins	+	-	-
Vinyl esters( $CH_2=CHOCOR$ )	+	-	-
Acrylates, Metacrylates	+	-	+
Acrylonitrile, Metacrylonitrile	+	-	+
Acrylamide, Metcrylamide	+	-	+
Vinyl ethers	-	+	-
N-vinyl carbazole	+	+	-
N-vinyl pyrrolidone	+	+	-
Aldehydes, Ketones	-	+	+

" Principles of Polymerization." George Odian. (1970)

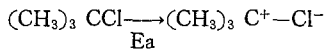
표에서 보면 ethylene, butadiene 과 같이 대칭적인 단

량체를 제외하고, 치환기가 들어감으로서 이온중합이 선택적임을 알 수 있다.

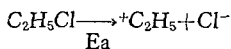
※ 서울대학교 공과대학 응용화학과 부교수  
 ※※ " " " 대학원

M.L. Burstall 과 F.E. Treloar 의 실험에서 보듯 중

성분자를 이온화 하는데 높은 활성화 에너지가 필요하다.<sup>[1]</sup>

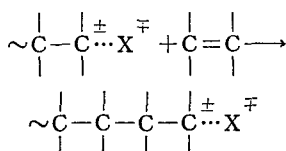


$$E_a = 155 \text{ Kcal/mole.}$$



$$E_a = 175 \text{ Kcal/mole}$$

이런 이온은 적당한 life time 과 안정화가 되어야 성장반응(propagation)을 일으킬 수 있다. 따라서 이온 중합은 낮은 온도(0°C ~ -100°C)에서 실시된다. 또 용매의 solvation 에 의해 안정화 되기도 하며, 용매로는 극성(polarity)이 낮은 methyl chloride, ethylene dichloride, pentane 등이 좋다. 따라서 이때 성장사슬의 끝은 이온쌍(ion-pair)으로 존재한다.



여기서 X<sup>±</sup>를 gegen-ion 이라 부른다. 이 이온쌍은 단량체가 붙을 때 입체구조를 조절케 된다. 예로서 free alkali metal 혹은 alkali metal akyl 을 개시제로 butadiene, isoprene 의 중합시 stereoregular polymer 가 형성됨을 들 수가 있다.<sup>[2][3]</sup> 또 Ziegler 와 Natta 는 stereoregular polymer 를 합성하는 촉매계를 발표한 바 있고 이것은 뒤에 논의 할 것이다.

## 2. 양이온 중합

Alkene 단량체를 예로 하여 양이온 중합을 살펴 보기로 한다.

### 2-1 개시반응(Initiation)

#### 2-1-1. Protonic acid

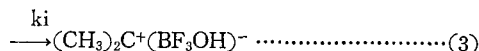
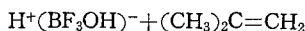
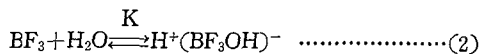
Protonic acid 는 단량체의 이중결합에 작용하여 protonation 반응에 의해 중합 개시반응을 이끈다.



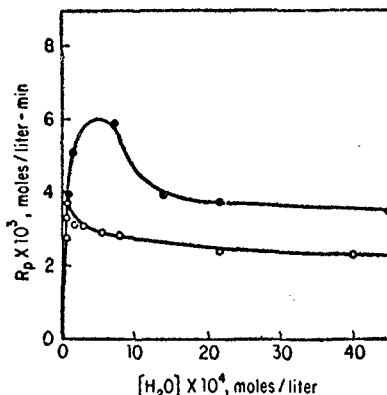
이때 사용한 산의 (A)<sup>-</sup>가 너무 친핵적(nucleophilic) 성질을 가지면 공유결합(covalent bond)을 형성하여 개시반응의 역할을 할 수 없게 된다. 강산이 개시제가 되지 못하는 이유는 이것 때문이다.

#### 2-1-2 Lewis acid

AlCl<sub>3</sub>, BF<sub>3</sub>, S<sub>n</sub>Cl<sub>4</sub> 등 Friedel-Craft 촉매와 이외의 Lewis acid 는 양자를 내놓을 수 있는 조촉매(Co-catalyst)와 반응하여 개시반응을 이끈다.<sup>[4]</sup> 조촉매로는 물, 유기산 등이 쓰인다.



이때의 중합속도는 촉매-조촉매 쌍의 종류 및 비율에 따라 변하고, 또 사용되는 용매에도 영향을 받는다. 한 예로 styrene 을 SnCl<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O 촉매쌍으로 사염화탄소 용매를 사용하여 25°C에서 중합시킬 때 조촉매의 농도와 중합속도와의 관계를 그림 1에 나타내었다.



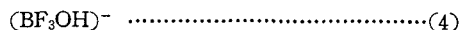
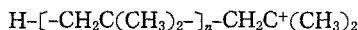
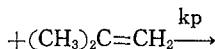
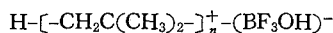
○ : 0.08 molar SnCl<sub>4</sub>    ● : 0.12 molar SnCl<sub>4</sub>

그림 1 Styrene 을 SnCl<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O 촉매쌍으로 사염화탄소를 용매로 25°C에서 중합할 때 조촉매(H<sub>2</sub>O)의 영향

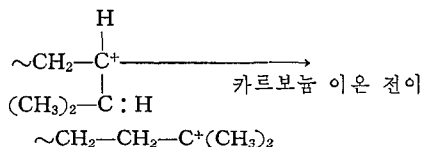
그림 1에서 한 일정 용매(여기서는 CCl<sub>4</sub>) 내에서 중합속도가 최대가 되는 [H<sub>2</sub>O]/[S<sub>n</sub>Cl<sub>4</sub>] 값을 볼 수가 있다.

### 2-2 성장반응(Propagation)

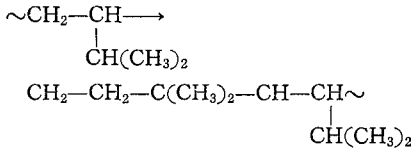
개시제 이온쌍에 단량체가 부가되어 성장반응을 이트키고 다음과 같이 반응식으로 표시된다.



어떤 단량체는 성장반응에 있어서 때에 따라 반복단위(repeating unit)가 달라지는 경우가 있다.<sup>[6]</sup> 이것은 분자내 전이반응(rearrangement) 즉, 카르보늄 이온 전이 및 hydride ion 전이등이 성장반응시 일어나기 때문이다. 예로서 3-methyl-1-butene 의 중합시 다음과 같은 전이 반응이 일어난다.



따라서 이때 중합체의 반복 단위가 다음 식과 같이 변한다. 이것을 isomerization polymerization 이라고도 한다.



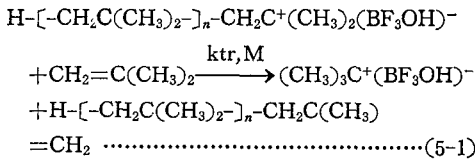
### 2-3 정지반응(Termination)

양이온 중합의 정지반응은 매우 다양하나, 두 종류로 나눌 수 있다. 즉 정지반응 후 성장사슬이 다시 생기는 것과 그렇지 못한 경우이다.

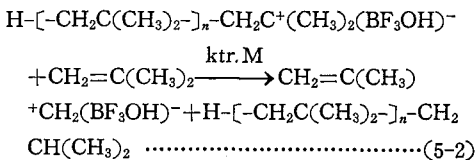
#### 2-3-1 성장사슬이 정지되지 않는 경우

##### (a) 단량체로의 사슬이등 반응

이 반응은 정지반응의 보편적인 경우이며, 성장사슬의 촉매-조촉매쌍이 단량체로 전이되어 성장사슬이 다시 생기고, 중합체는 끝에 불포화 된 이중결합을 갖는다.



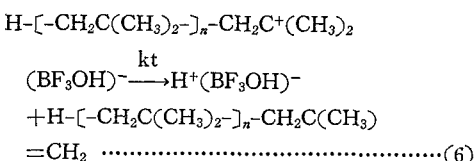
이 반응의 또 한 가지 경우는 성장사슬이 단량체로부터 hydride ion 을 빼앗는 반응이다.



이 반응은 동력학적으로 앞의 것과 같으나, 중합체 끝에 이중결합이 생기지 않는 점에서 구별된다.

##### (b) 성장사슬의 전이반응

성장사슬끝의 이온쌍의 전이반응에 의해 개시제 촉매쌍이 다시 생겨나고 중합체는 끝에 이중결합을 가져 성장이 정지되는 경우가 있다.



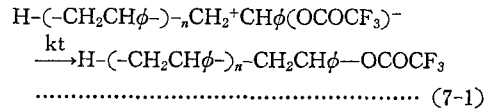
이 반응을 단분자 정지반응이라고도 한다.

#### 2-3-2 성장사슬이 정지되는 경우

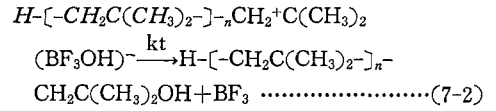
##### (a) 이온쌍 간의 결합반응

Trifluoroacetic acid 를 촉매로 styrene 을 중합할 경우와 같이, gegen-ion 의 친핵성(nucleophilicity)이 커서 carbonium ion 과 공유 결합을 형성하여 사슬 성장이

정지반응을 일으킨다.

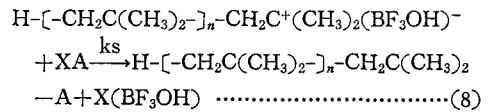


비슷한 다른 한가지 반응은 gegen-ion 의 부분(fragment)와 공유결합을 이루는 것이 있다.

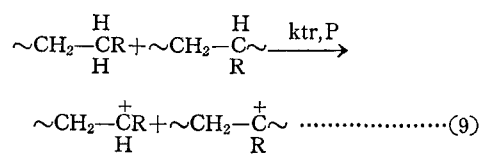


##### (b) 용매, 불순물, 첨가제, 중합체로의 사슬이등 반응

용매, 불순물, 첨가제를 편의상 XA 로 표시하면 이 반응은 다음 식으로 표시된다.



중합체(polymer)로의 사슬이등 반응은



로 표시된다.

### 2-4 Kinetics

양이온 중합에서 overall kinetics 는 정지반응의 형태에 따라 달리 표시된다.

#### 2-4-1 중합속도 및 중합도

##### (a) 단분자 정지반응(unimolecular termination)인 경우

정지반응이 단분자적인 경우는 앞 절의 2-3-1의 (b) 및 2-3-2의 (a)의 경우가 이에 속한다. 즉 두 반응의 모양은 다르지만 동력학적으로는 같은 식으로 표시되는 것이다.

개시반응의 rate-determining step 이 (2)식이 된다면 개시반응속도식(Ri)는 다음으로 표시된다.

$$Ri = Kk_i[C][RH][M] \dots\dots\dots(10)$$

이 식에서 K는 평형정수, [C]는 촉매의 농도, [RH]는 조촉매의 농도, [M]는 단량체의 농도를 각각 나타낸다.

성장반응 속도식(Rp)는 다음과 같다.

$$R_p = k_p[HM^+(CR)^-][M] \dots\dots\dots(11)$$

이 식에서 [HM<sup>+</sup>(CR)<sup>-</sup>]는 성장사슬 전체의 농도를 표시한다고 정의한다.

앞에 논의한 바와 같이 정지반응속도식(Rt)은

$$R_t = kt[HM^+(CR)^-] \dots\dots\dots(12)$$

로 표시된다.

여기서 성장사슬 전체농도( $[HM^+(CR)^-]$ )에 대해 steady-state 가정을 하면, 즉  $R_i = R_t$  를 가정하면 다음 식을 얻을 수 있다.

$$[HM^+(CR)^-] = Kk_i[C][RH][M]/kt \dots\dots(13)$$

따라서 중합속도는 (13)식을 (11)식에 대입하여

$$-\frac{d[M]}{dt} = R_p = k_p[HM^+(CR)^-][M] \\ = Kk_i k_p [C][RH][M]^2/kt \dots\dots\dots(14-1)$$

혹은 (10)식의  $R_i$  을 대입하면

$$R_p = k_p(R_i)[M]/kt \dots\dots\dots(14-2)$$

로 표시된다.

중합도를 생각하면 라디칼 때와 같이

$$\bar{X}_n = \frac{R_p}{R_t} = \frac{k_p[M]}{kt} \dots\dots\dots(15)$$

로 표시되고 단량체 농도에 비례함을 알 수 있다.

**(b) 단량체로의 사슬이동 반응인 경우**

정지반응이 단량체로의 사슬이동반응인 경우를 생각하면, 앞절 2-4-1의 (a)와 같은 방법으로 유도할 수 있다. 다만 이때  $[HM^+(CR)^-]$ 의 표현이 달라진다.

$$[HM^+(CR)^-] = Kk_i[C][RH]/ktr, M \dots\dots(16)$$

따라서 중합속도는

$$R_p = Kk_i k_p [C][RH][M]/ktr, M \dots\dots\dots(17-1)$$

$$\text{혹은} \quad = k_p(R_i)/ktr, M \dots\dots\dots(17-2)$$

으로 표시되고, 중합도는

$$\bar{X}_n = \frac{R_p}{R_t} = \frac{K_p}{ktr, M} = \frac{1}{CM} \dots\dots\dots(18)$$

로 표시된다. 여기서  $C_M$ 은 단량체로의 사슬이동 정수라 부르며 중합도는 사슬이동 정수에 반비례함을 볼 수 있다.

**(c) 사슬이동제로의 사슬이동반응인 경우**

정지반응이 용매, 불순물, 첨가제, 중합체 등으로의 사슬이동 반응인 경우, 이것들을 S로 표시한다면, 이때에도 steady-state 가정의 표현이 달라질 뿐이다.

$$\text{즉} \quad [HM^+(CR)^-] = Kk_i[C][RH][M]/ktrs[S] \\ \dots\dots\dots(19)$$

이때 중합속도는

$$R_p = Kk_i k_p [C][RH][M]^2/ktrs[S] \dots\dots\dots(20-1)$$

$$\text{혹은} \quad = k_p(R_i)(M)/ktrs[S] \dots\dots\dots(20-2)$$

로 표시된다.

중합도는 따라서

$$\bar{X}_n = \frac{R_p}{R_t} = \frac{k_p[M]}{ktrs[S]} = \frac{[M]}{Cs[S]} \dots\dots\dots(21)$$

여기서  $C_s$ 는 용제등 사슬이동제(chain transfer agent)로의 사슬이동 정수라 부른다.

**(d) 라디칼 중합 때와의 비교 및 일반적 경우**

앞서 세가지 정지반응의 형태를 가정하고 얻은 중합 속도식을 라디칼 중합과 비교하면, 라디칼 중합은  $R_p$ 가  $(R_i)^{1/2}$ 에 비례하는데 비해 이온중합 때는  $R_p$ 가 모두  $(R_i)$ 에 비례한다. 이것은 이온중합의 정지반응이 성장사슬(propagation chain)의 농도에 일치이기 때문이다.

일반적인 경우, 즉 네가지의 정지반응이 전부 일어날 때, 중합속도식은 각각의 속도식을 합한 형태로 주어진다. 중합도에 대한 식은,  $\bar{X}_n$ 의 역수로 표시할 때 앞에 유도한 3식을 결합하여 얻어진다.

$$\frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{kt}{k_p[M]} + \frac{ktr, M}{k_p} + \frac{ktr, s[S]}{k_p[M]} \dots\dots(22-1)$$

사슬이동정수를 대입하면 다음과 같다.

$$\frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{kt}{k_p[M]} + C_M + \frac{C_s[S]}{[M]} \dots\dots\dots(22-2)$$

이 식은 라디칼 중합 때 F.R. Mayo가 유도한 관계식과 유사하며, 이 식을 사용하여 중합도를 측정하므로써 각 반응상수들을 실제 구할 수 있게 된다.

예로  $H_2SO_4$  촉매로 styrene 중합시 반응상수를 표(2)에 나타낸다. [7]

표 (2)  $H_2SO_4$  촉매로 Styrene 중합시 반응상수 값

반응 parameter	값
$[H_2SO_4]$	$\sim 10^{-3}M$
$k_p$	$7.6 \times \text{liter/mole-sec}$
$ktr.M$	$1.2 \times 10^{-1} \text{liter/mole-sec}$
$kt(\text{이온쌍전이})$	$4.9 \times 10^{-2} \text{sec}^{-1}$
$kt(\text{이온쌍의 공유결합})$	$6.7 \times 10^{-3} \text{sec}^{-1}$

이 표에서 보듯이 촉매의 농도는 라디칼 중합 때  $[M]$ (성장라디칼 전체농도) 값  $10^{-7} \sim 10^{-9}$  molar 보다 훨씬 크다. 또 이온중합시 속도 정수  $k_p/kt$  값은 약  $10^{-2}$  이고, 라디칼 중합 때 상당하는 값  $k_p/kt^{1/2}$  값  $10^{-2}$  보다  $10^4$  배나 크다. 따라서 이온중합은 라디칼 중합보다 속도가 매우 빠르다.

**2-4-2 Energetics**

앞절에서 중합속도식과 중합도를 유도했으므로 각각의 활성화 에너지(activation energy)는 다음 식으로 표시할 수 있다.

$$E_R = E_i + E_p - E_t \dots\dots\dots(23)$$

$$E_{\bar{X}_n} = E_p - E_t \dots\dots\dots(24)$$

여기서  $E_i, E_p, E_t$ 는 각각 개시반응, 성장반응, 정지반응의 활성화 에너지를 표시한다.

$E_R$ 의 값은  $-5 \sim +10 \text{kcal/mole}$ 의 범위에 있어 [8] 음의 값인 경우에는 중합온도가 내려갈 수록 중합속도가

증가하는 특수한 현상을 볼 수 있다.

중합도의 활성화 에너지( $E\bar{x}_n$ )을 보면  $E_p$  값이 일반적으로  $E_t$ 보다 적으므로 음의 값이 되고, 이는 중합온도가 증가하면 중합도가 감소함을 가리킨다. 레로  $AlCl_3$  촉매로 iso-butylene 을 중합시킬 때 온도에 대한 영향을 그림 (2)에 나타내었다.[9]

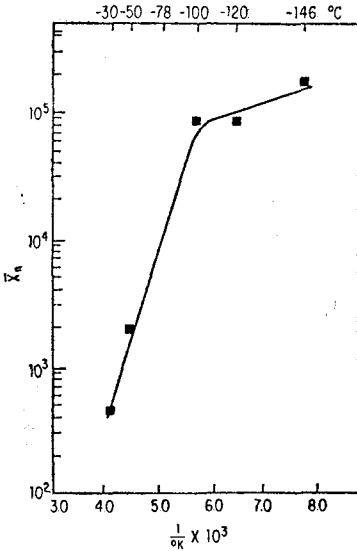


그림 2  $AlCl_3$  촉매로 iso-butylene 중합시 중합도와 온도와의 관계

그림 (2)에서 중합온도가 감소할 때 중합도가 증가함을 볼 수 있고 정지반응의 형태가 바뀔 수 있음

다. 즉 직선의 기울기가  $-100^\circ C$ 에서 바뀌고,  $E\bar{x}_n$  값이  $-5.6$ 에서  $-0.73$  kcal/mole로 바뀔을 나타낸다. 이것은 정지반응이  $-100^\circ C$  이하에서는 단량체로의 사슬이동 반응에서,  $-100^\circ C$  이상에는 용매로의 사슬이동 반응으로 형태가 달라짐에 기인하는 것이다.

### 2-5 반응매체의 효과

양이온 중합시 성장사슬 끝의 이온 구조는 아래 표 시된 범위에 속한다.



(a)는 완전한 공유결합으로서 반응성이 아주 적으므로 무시할 수 있다. (b)는 단단히 결합된 ion-pair를, (c)는 용매에 solvation 된 것을, (d)는 free ion으로 분리된 것을 나타낸다. 따라서 이온중합은 이온쌍과 free ion 두 종류에 의해 이루어진다. 따라서 반응속도 상수  $k_p$ 에 양자의 영향이 동시에 나타나므로 이를 pseudo propagation rate constant라 부르기도 한다. 반응매체의 영향중에 용매와 gegen-ion의 영향이 크다.

#### 2-5-1 용매의 영향

용매는 solvation 하는 힘이 커지면 free ion의 수를 증가시키므로 중합속도가 증가한다. 왜냐하면 free-ion은 이온쌍보다 성장반응을 잘 일으키기 때문이다.

또 이온쌍에 대해서 solvation 하는 힘이 큰 용매는 이온쌍의 거리를 넓히고, 따라서 단량체의 삽입이 쉬워지므로 중합속도의 증가를 보게 된다. 용매의 효과를 표 (3)에 나타내었다.[10]

표 (3) Styrene의 양이온 중합시 용매의 효과

Solvent	Dielectric constant( $\epsilon$ )	$k_p$ at $25^\circ C$ (liter/mole-sec)
$CCl_4$	2.3	0.0012
$CCl_4/(CH_2Cl)_2$ , (40/60)	5.16	0.40
$CCl_4/(CH_2Cl)_2$ , (20/80)	7.0	3.2
$(CH_2Cl)_2$	9.72	17.0

표에서 보면 용매의 dielectric constant( $\epsilon$ ), 즉 solvation 하는 힘이 클수록 중합속도가 증가함을 볼 수 있다.

#### 2-5-2 Gegen-ion의 효과

Gegen-ion의 성질에 양이온 중합은 영향을 받으며, gegen-ion의 size가 클수록, 또 덜 단단히 결합될수록 중합속도는 증가한다. 즉 1,2-dichloroethane 용매에서  $25^\circ C$ 에서 styrene을 중합할 때, pseudo  $k_p$  값이 iodine 촉매 때 0.003의 값에서  $SnCl_4-H_2O$  촉매에서는 0.42,  $HClO_4$  촉매에서는 17.0으로 증가함이 알려져 있다.[11]

### 3. 음이온 중합(Anionic Polymerization)

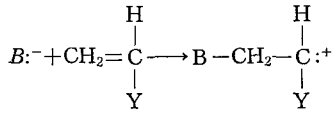
성장사슬(propagating chain)의 끝이 음이온으로서 중합반응을 일으킬 때 음이온 중합이라고 부르며 개시 반응과 정지반응 등 몇 가지를 제외하면 양이온 중합과 유사하다.

#### 3-1 양이온 중합과의 비교

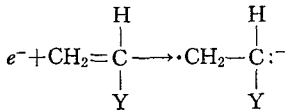
음이온 중합에는 각종의 염기성 촉매들이 사용된다. 이것들은 공유결합 혹은 이온결합의 성질을 가진 금속의

amide, alkoxide, alkyl, aryl, hydroxide, cyanide등이다.

이들 촉매에 의한 개시 반응은 다음 일반 식으로 표시 된다.



이 외에도 음이온 중합은 전자전이(electron transfer)라는 독특한 기구로 개시될 수 있다.



반응된 물질은 라디칼을 포함하고 있으므로 anion-radical이라 불리운다.

성장반응(propagation)은 성장사슬의 끝이 음이온이라는 점 외에 양이온 중합과 틀리는 점이 없다.

정지반응(termination)은 용매나 다른 사슬이동제(transfer agent)로부터 양자나 positive fragment의 사슬이동반응에 의해 일어나는 점은 양이온 중합과 유사하다. 그러나 음이온 중합은 어떤 조건 아래서는 전혀 정지반응을 일으키지 않고 중합하는 경우가 있어 라디칼 중합이나 양이온 중합과는 매우 다른 점이다.

반응속도론(kinetics)적 관점에서 보면 성장사슬이 free-ion과 ion-pair로 존재함은 양이온 중합과 유사하다. 또 중합속도는 낮은 온도에서도 매우 빠르다.

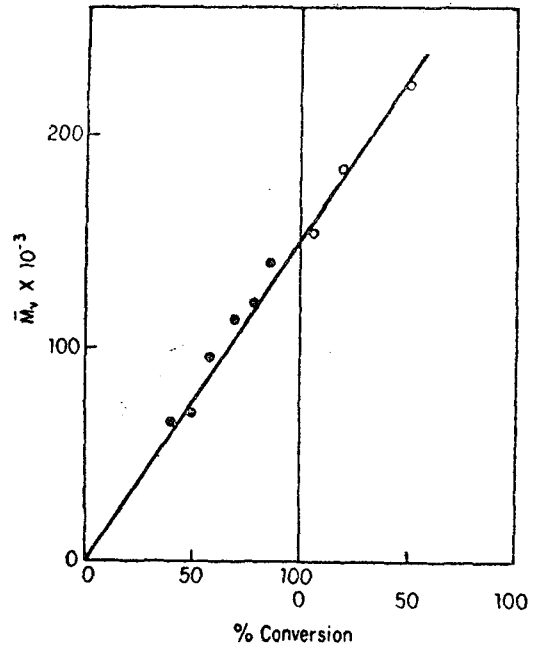
Energetics에서는 다음 세가지 점이 양이온 중합과 상이하다.

- (1) 온도에 대해서 반드시 예민하지 않다.
- (2) 활성화 에너지  $E_R$ 의 값이 양이다.
- (3) 실온 이상의 온도에서도 중합이 진행된다.

반응매체(reaction media)의 영향도 역시 용매의 효과와 gegen-ion의 효과가 크다. 용매는 solvation하는 힘이 증가할수록 반응속도를 증가시킨다. gegen-ion은 loose하게 결합되어 있을수록 중합속도를 증가시킨다.

### 3-2 Living Polymer

앞서 설명한 바 같이 음이온 중합은 정지반응을 일으키지 않고 계속 성장반응만 일어날 때가 있다. 왜냐하면 용매로부터 양자나 negative fragment의 사슬이동 반응이 일어나지 않기 때문이다. 그러한 용매로는 tetrahydrofuran, 1,2-dimethoxyethane, dioxane 등이 있다. 이때 대부분의 성장사슬의 음이온은 색깔을 띠고, 중합이 100% 진행할 때까지 같은 색깔을 유지하게 된다. 또 100% 중합시킨 후 단량체를 추가해 주면 중합반응은 계속 진행하게 된다. 이와 같은 기구로 중합되는 것을 Living polymer라 부른다.



● :  $C_4HgLiZn(C_2H_5)_2$   
○ : Living polymer

그림 3 MMA의 음이온 중합시 수율에 대한 분자량의 영향

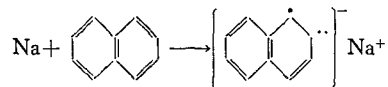
그림 3은 living polymer의 한 예로 100% 중합한 후 단량체를 추가하여 준 결과이다. 즉 단량체가 Living polymer의 끝에 계속 부가되어 정량적으로 반응함을 볼 수 있고 따라서 분자량이 계속 증가하고 있다.

Living polymer의 몇가지 예를 보면

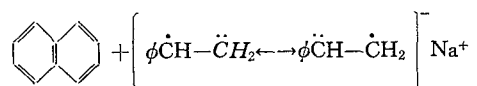
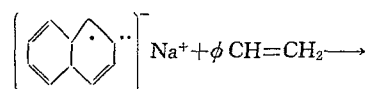
#### 3-2-1 Sodium Naphthalene 및 Biphenyl계<sup>[13,14,15]</sup>

Schwarc 등이 Styrene을 tetrahydrofuran 용매를 써서  $-78^\circ C \sim 0^\circ C$ 의 온도에서 Sodium naphthalene 촉매로 중합시킨 것이 living polymer 연구의 시초였다.

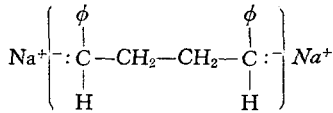
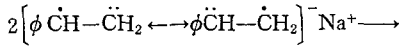
이때 개시반응은 다음 식으로 표시된다.



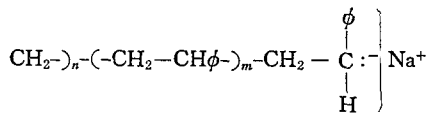
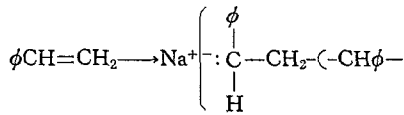
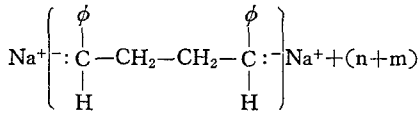
즉 sodium의 전자가 naphthalene으로 이동하여, anion-radical을 만들어 초록빛을 띤다. 다음 단계는 단량체로의 전자이동이다.



단량체 radical-anion 이 성장반응을 일으키는 예는 아주 드물고, 대개 dimerization 하여 dianion 을 이룬다. 이것은 E.S.R.(electron spin resonance) 연구 결과 라디칼이 없으므로 확인되었다. 이때 형성된 styryl dianion 은 붉은 색을 띤다.

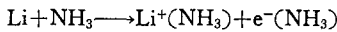


성장반응은 형성된 dianion 의 양쪽에서 일어난다.

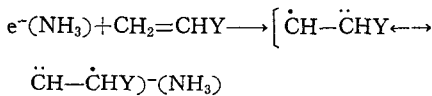


### 3-2-2 액체 암모니아-알칼리 금속계<sup>[16]</sup>

이제는 개시반응으로 solvated electron 이 형성된다.



이때 암모니아 용액은 짙은 청색을 띠우며 단량체에 다 전자이동을 이르게 radical-anion 을 형성한다.



성장반응은 sodium-naphthalene 계와 같이 dianion 이 형성되어, 양쪽 anion 에서 중합이 일어난다.

### 3-2-3 중합속도 및 중합도

Living polymer 에서는 정지반응이 없으므로 성장반응 속도식이 중합속도식으로 된다. 즉

$$-\frac{d[M]}{dt} = R_p = k_p[M^-][M]$$

여기서  $[M^-]$ 는 living polymer 의 전체 농도이다.

수평균 중합도 역시 정지반응이 없으므로, 간단히 단량체와 living end 의 농도(이것은 촉매의 농도와 같다)의 비로 표시된다. 즉

$$\bar{X}_n = 2[M]/[C] \quad \text{혹은} \quad \bar{X}_n = [M]/[C]$$

living end 가 둘일 때는 앞식을 쓰고, 하나일 때는 뒤식을 쓴다. living polymer 의 특징은 분자량 분포가 매우 좁은 monodisperse(즉  $\bar{M}_n \approx \bar{M}_w$ )가 되는데 있다.

## 4. 라디칼, 양이온, 음이온 중합의 구별법<sup>[17]</sup>

어떤 촉매계(catalyst system)가 어떤 반응기구(mechanism)로 중합 개시반응을 일으키는가 문제 될 때가 있다. 이 구별 방법을 간단히 소개하면

### 4-1 단량체 구조로 부터의 추론

이 방법은 단량체의 치환기의 성질, 촉매 등을 조사하는 것으로서 서론에 있는 표 (1)을 참조하면 알 수 있다.

### 4-2 첨가제(Additives)를 넣는 방법

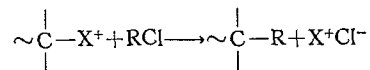
Diphenylpicoryl hydrazyl 과 같이 라디칼을 가진 물질을 반응계에 넣으면, 성장사슬 끝의 라디칼이 부가되어 공명안정화 되므로 라디칼 중합은 중지 또는 지연된다. 이것은 이온중합에는 영향이 없으므로 라디칼중합을 구별하는 방법이 된다.

또 다른 첨가제로서는 활성이 큰 수소를 가진 화합물과 이산화탄소를 들 수 있고 전자는 그의 강한 산성 때문에, 후자는 친전자적 성질 때문에 음이온 중합을 강력히 억제하므로 양이온 중합과 음이온 중합을 구별할 수 있다.

### 4-3 용매 효과로 부터의 추론

단량체가 산소원자를 가지지 않은 경우 ether 와 같이 산소를 가진 용매내에서 양이온 중합은 일어나지 않는다. 왜냐하면 성장사슬과 용매가 반응하여 안정한 oxonium ion 을 형성하므로 중합이 진행되지 않기 때문이다.

또 alkyl halide 용매 내에서는 음이온 중합이 일어나지 않는다. 이때는 다음과 같은 복분해 반응이 일어나 성장사슬의 이온이 파괴되기 때문이다.



### 4-4 Discriminant Monomer 를 쓰는 방법

2-Yinyloxy-ethyl methacrylate 단량체는 각각의 ion 개시제에 대해서 서로 다른 이중결합이 중합반응을 일으킨다. 또 라디칼 개시제에 대해서는 양쪽의 이중결합이 반응을 일으켜 용해되지 않는 crosslinked polymer 를 형성한다. 따라서 이 단량체를 소량 첨가하여 중합반응을 구별할 수 있다. 분자식으로 표시해 보면 다음과 같다.





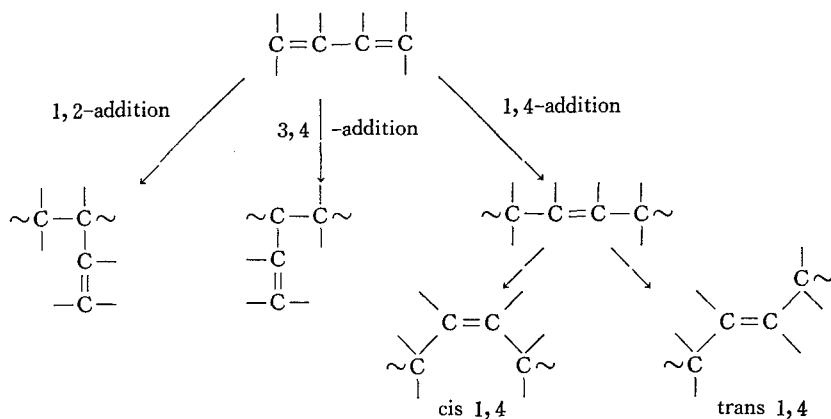


표 (4) Pentane 용매 중 Alkali metal 에 따른 micro-structure 의 비율<sup>[23]</sup>

Alkali metal	Butadiene			Isoprene			
	% 1,2	% cis-1,4	% tran-1,4	% 1,2	% 3,4	% cis-1,4	% trans-1,4
Li	13	35	52	0	6	94	0
Na	65	10	25	6	51	0	43
K	45	15	40	8	40	0	52
Rb	62	7	31	8	39	5	47
Cs	59	6	35	8	37	4	51

중합결과 생성된 polymer 의 micro-structure 는 알칼리 금속, X 에 따라 좌우된다.

표에서 보면 Li 금속이 입체구조를 조절하는 힘이 가장 강함을 알 수 있다. 이것은 metal alkyl 촉매를 썼

을 때도 같은 결과가 나온다.

입체구조를 조절하는 또 하나의 힘은 용매의 성질이며, isoprene 단량체를 Li 촉매로 중합할 때 용매의 효과를 다음 표에 나타내었다.

표 (5) Li 촉매로 isoprene 중합시 용매효과<sup>[23]</sup>

용매	% of micro-structure			
	1,2	3,4	cis-1,4	trans-1,4
Benzene	0	7	93	0
Phenyl ether	0	18	82	0
Anisole	0	36	64	0
Diethyl ether	5	46	0	49
Tetrahydrofuran	16	54	0	30

이 표에서 보면 Li금속의 강한 입체조절력은 용매의 극성(polarity)이 증가하면 사라짐을 볼 수 있다. 따라서 극성이 낮은 hydrocarbon 용매가 좋다.

### 5-3 Ziegler Natta Polymerization

#### 5-3-1 Ziegler-Natta 촉매

Ziegler-Natta 촉매는 I ~ III 족 금속 alkyl 혹은 aryl 과 IV ~ VIII 족 천이원소의 halide 혹은 산화물의 혼합물이다. 현재까지 연구되어진 촉매들의 성분을 보면 아래 표(6)과 같다.

#### 5-3-2 성장 중심(Propagating Center)의 본질

Natta 는 몇가지 실험적 사실을 들어 Ziegler-Natta 중합반응의 성장중심이 음이온 중합과 비슷하다고 주장했다.<sup>[25]</sup> 그러나 고전적인 Ziegler-Natta 중합은 "Co-ordination anionic"이라는 표현이 적당하다고 생각되어지고 있다. 왜냐 하면 수천개의 Ziegler-Natta 촉매의 combination 들이 모두 같은 반응기구조로 중합한다고 생각하기 어려울 뿐더러, Vandenberg<sup>[26]</sup> 는 Al(Et)<sub>3</sub>+TiCl<sub>4</sub> 촉매로 vinyl-alkyl ether 단량체를 중합시킬 때 실험적 사실을 들어 성장중심이 양이온 중합 때와 비

표 (6) Ziegler-Natta 촉매의 성분들<sup>[24]</sup>

I ~ III 족금속	IV ~ VIII 족천의 원소
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Al, (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> AlCl (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> AlBr, (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )AlCl <sub>2</sub> (i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> Al, (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Be (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Mg, C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Li (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Zn (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> Pb (φ <sub>2</sub> N) <sub>3</sub> Al, φMgBr, (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> AlLi	TiCl <sub>4</sub> , TiCl <sub>3</sub> , TiBr <sub>3</sub> VCl <sub>4</sub> , VCl <sub>3</sub> , (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> TiCl <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> COCHCOCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> V, Ti(OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> Ti(OH) <sub>4</sub> , VOCl <sub>3</sub> , MoCl <sub>5</sub> MoCl <sub>4</sub> , CrCl <sub>3</sub> , ZrCl <sub>4</sub> , CuCl, WCl <sub>6</sub> , MnCl <sub>2</sub> , NiO

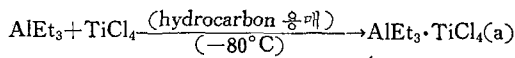
숫함을 밝혔다. 근대에는 Ziegler-Natta 촉매는 모든 이온촉매의 범위에 걸쳐 있다고 생각되어진다. Kennedy와 Langer<sup>[27]</sup>에 의하면, 성장중심의 이온과 gegen-ion 간에는 양이온 및 음이온 중합 때의 bond-type 를 포함하는 연속적인 결합형태가 있다고 주장한다.

5-3-3 Ziegler-Natta 중합의 대표적 Mechanism

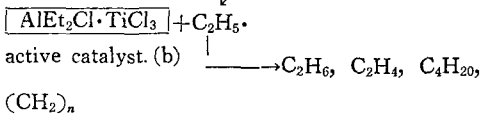
많은 Ziegler-Natta 촉매의 조합(combination)이 있으나 여기서는 Al(Et)<sub>3</sub>+TiCl<sub>4</sub> 촉매로 propylene 을 중합하는 경우를 생각한다.

(a) 촉매의 생성

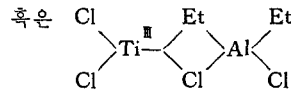
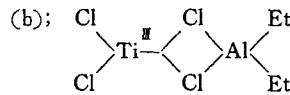
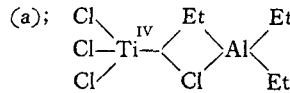
TiCl<sub>4</sub>와 Al(Et)<sub>3</sub>를 hydrocarbon 용매 내에서 섞으면 -80°C에서 짙은 빨간색의 ion complex의 용액이 얻어지며 이때 대부분의 Ti는 Ti<sup>IV</sup>로 존재한다. 이것을 -30°C로 올리면 분해가 일어나 주로 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 등의 hydrocarbon 기체가 발생하고, 짙은 갈색의 침전이 생긴다. 이 침전이 active catalyst이며 organo-aluminium compound와 titanium subhalide로 구성되어 있다. 분자식으로 표시해 보면,



> -30°C



구조식으로 나타내 보면 다음과 같이 bridged 구조를 가지고 있다. 즉



active catalyst는 TiCl<sub>3</sub> 단결정에 organo-aluminium compound가 흡착되어 생기는 것으로 생각된다.

(b) 개시반응 및 성장반응

개시작용은 TiCl<sub>3</sub> 단결정 표면에서 Ti와 Al 사이에서 단량체가 coordination되어 일어난다. 성장반응에서 stereoregular가 생성되는 것은 촉매계가 heterogenous하기 때문이며 coordinated anionic propagation을 일으키는 과정을 그림으로 나타내면 다음과 같다.

(c) 입체규칙성의 형성

그림에서 성장사슬의 끝은 음으로 하전되어 있고 그 반대의 하전이 Ti와 Al에 분배되어 있다.

① 규칙적인 head-to-head 형의 중합체가 형성되는 것은 단량체가 δ<sup>-</sup>CH<sub>2</sub>=CH-δ<sup>+</sup>CH<sub>3</sub>로 polarized되어 있으므로 CH<sub>2</sub>가 Ti를 공격하고 CH(CH<sub>3</sub>)는 성장사슬의 끝을 공격하게 되기 때문이다.

② 입체규칙성(stereoregularity)은 촉매 표면의 존재

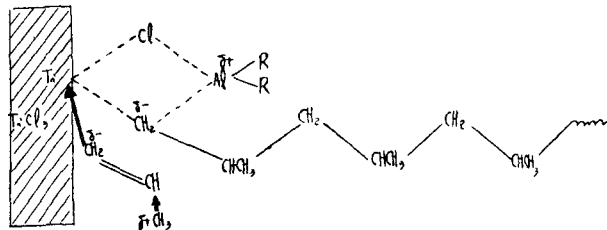


그림 4. 입체규칙성 Polypropylene의 성장반응

로 설명된다. 즉 단량체의 공격이 한쪽 면에서만 가능한 것이다. 더우기 입체장애 때문에 부가되는 단량체의 CH<sub>3</sub>기는 성장사슬에 대해 빗나가는 쪽으로 배치되게 되어 isotactic한 구조를 이루게 되는 것이다. 이러한 mechanism 설명 이외에 modified된 mechanism이 알려져 있다.<sup>[28]</sup>

#### 5-3-4 중합조건이 Tactity에 미치는 영향

Ziegler-Natta 촉매가 완전히 stereoregular polymer를 만드는 것은 아니고, 일부 무정형의 atactic polymer와의 혼합물이 얻어진다. 이에 영향을 미치는 요인들은 다음과 같다.

##### (1) 촉매의 성분

Propylene 단량체를 Al(Et)<sub>3</sub> 촉매를 고정하고 철이원 소촉매를 바꾸어서 중합할 때, 결정성 중합체는 철이원소의 초기 valency state가 낮을수록 증가함이 알려져 있다.

또 철이원소를 α-TiCl<sub>3</sub>와 TiCl<sub>4</sub>로 고정하고 alkali metal alkyl 성분을 바꿀 때, alkyl group이 길수록 결정도가 감소한다<sup>[29]</sup>. 또 alkali metal의 size가 작을수록 결정성이 좋아진다<sup>[29]</sup>.

##### (2) 촉매의 aggregation 상태

결정인 촉매를 얻기 위해서는 고체 Ti를 써야 한다. TiCl<sub>2</sub>와 TiCl<sub>3</sub> 촉매는 결정성 중합체를 만드나, 액체상인 TiCl<sub>4</sub> 촉매는 그렇지 못하다. 또 α-TiCl<sub>3</sub>가 β-TiCl<sub>3</sub>보다 더 많은 결정성 중합체를 주는데, 이는 결정상태에도 의존됨을 의미한다.

##### (3) 용매에 촉매가 분산된 정도

일반적으로 입자가 큰 촉매가 입체규칙성 중합체를 만들고, 적은 입자가 미세하게 분산됐을 때는 무정형이 많이 나온다.

#### References:

- [1] M.L. Burstall, F.E. Treloar, "The Chemistry of Cationic Polymerization" (1963)
- [2] W. Cooper, *Progress in High Polymers*, Vol. 1, (1961)
- [3] C.E.H. Bawn, *Q. Rev. Chem. Soci.*, 16, 361 (1962)
- [4] A.G. Evans, G.W. Meadows, *Trans. Faraday Soci.*, 46, 327 (1950)
- [5] R.O. Colclough, F.S. Dainton, *ibid.*, 54, 886 (1958)
- [6] J.P. Kennedy & L.S. Minkler, *J. Polymer Soci.*, A 2, 2093 (1964)
- [7] S. Okamura, T. Higashimura, *J. Poly. Soci.*, 21, 289 (1956)
- [8] G. Odian, "Principles of Polymerization", Mc Grow-Hill (1970)
- [9] J.P. Kennedy, R.G. Spuirs, *Polymer* 6, 579 (1965)
- [10] D.C. Pepper, P.J. Reilly, *J. Polymer. Soci.*, 58, 839 (1962)
- [11] N. Kanoh, A. Gotoh, *Makromol. Chem.*, 63, 115 (1963)
- [12] G.L. Abbe, and G. Smets, *J. Polymer Soci.*, A-1(5), 1359 (1967)
- [13] M. Szwarc, J. Smrid, "Progress in Reaction Kinetics", Oxford, (1964)
- [14] M. Szwarc, R. Waak, *J. Am. Chem. Soci.*, 79, 2026 (1957)
- [15] M. Szwarc, M. Levy, *ibid.*, 78, 2656 (1956)
- [16] C.G. Overberg, E.M. Pearce, *ibid.*, 34, 109 (1959)
- [17] D.A. Smith, "Addition Polymers", Butherworths (1967)
- [18] G. Natta, *J. Am. Chem. Soci.*, 77, 1708 (1955)
- [19] G. Natta, *J. Polymer Soci.*, 16, 143 (1955)
- [20] R.G.J. Miller, H.A. Willis, *ibid.*, 19, 485 (1956)
- [21] J.B.J. Nichols, *J. App. Phys.*, 25, 840 (1954)
- [22] K. Ziegler, *Angew. Chem.*, 67, 424 (1956)
- [23] W. Cooper, "Progress in High Polymers", Vol 1, (1961)
- [24] G. Odian, "Principles of Polymerization" (1970)
- [25] G. Natta, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 8, 589 (1958)
- [26] E.J. Vandenberg, *J. Polymer Soci.*, C 1, 207 (1963)
- [27] J.P. Kennedy & A.W. Langer, *Fortschr. Hochpolm. Forsch.*, 3, 508 (1964)
- [28] O. Vogl, *J. polymer Sci.*, A 2, 4633 (1964)
- [29] W. Cooper, "Progress in High Polymers", Vol 1, (1961).